

**Bibliographic Information**

**Rubber compounds containing NBR or ABS elastomer gels.** Obrecht, Werner; Scholl, Thomas; Eisele, Ulrich; Jeske, Winfried; Wendling, Peter. (Bayer A.-G., Germany). Ger. Offen. (1998), 6 pp. CODEN: GWXXBX DE 19701487 A1 19980723 Patent written in German. Application: DE 97-19701487 19970117. CAN 129:150000 AN 1998:490697 CAPLUS (Copyright 2004 ACS on SciFinder (R))

**Patent Family Information**

| <u>Patent No.</u>            | <u>Kind</u>    | <u>Date</u> | <u>Application</u> |
|------------------------------|----------------|-------------|--------------------|
| <u>No.</u>                   | <u>Date</u>    |             |                    |
| DE 19701487<br>1997-19701487 | A1<br>19970117 | 19980723    | DE                 |

**Priority Application**

DE 1997-19701487 19970117

**Abstract**

The title compds., useful for tire treads, comprise  $\geq 1$  acrylonitrile-butadiene rubber gel and  $\geq 1$  ethylenically unsatd. rubber. For example, 10,000 g of 28:72% acrylonitrile-butadiene copolymer latex (26.24% solids) was mixed with 52.48 g dicumyl peroxide and heated for 2 h at 60° and 45 min at 150° under N and filtered to give a rubber gel latex with av. particle size 120 nm and solid content 26.2%. This (5.725 kg) was blended with 5 kg natural rubber latex (30% solids), 300 g Dresinate 731 and 150 g of 10% aq. dispersion of Vulkanox 4020 and coagulated, washed and dried to give a masterbatch. The latter (150 parts) was compounded with natural rubber 25, Renopal-450 3, Antilux L (ozone-protective wax) 1.5, stearic acid 3, ZnO 3, Vulkanox 4010NA 1, Vulkadur RB 5, S 1.6, Vulkacit NZ 1 and Cohedur H30 0.6 parts and vulcanized for 20 min at 160° to give specimens having tensile strength 17.2 MPa, elongation at break 588%, stress at 300% elongation 6.1 MPa, Shore A hardness (23°) 48, rebound resilience 50% (23°) and 69% (70°).



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 197 01 487 A 1

⑯ Int. Cl. 6:  
**C 08 L 9/02**

C 08 L 7/00  
C 08 J 3/24  
B 60 C 1/00  
// (C08L 9/02,7:00)  
(C08L 9/04,7:02)

⑯ Aktenzeichen: 197 01 487.9  
⑯ Anmeldetag: 17. 1. 97  
⑯ Offenlegungstag: 23. 7. 98

⑯ Anmelder:  
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑯ Erfinder:  
Obrecht, Werner, Dipl.-Chem. Dr., 47447 Moers, DE;  
Scholl, Thomas, Dipl.-Chem. Dr., 51469 Bergisch  
Gladbach, DE; Eisele, Ulrich, Dipl.-Phys. Dr., 51375  
Leverkusen, DE; Jeske, Winfried, 51399 Burscheid,  
DE; Wendling, Peter, 51375 Leverkusen, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑯ NBR-Kautschuke enthaltende Kautschukmischungen  
⑯ Kautschukmischungen aus mindestens einem Acrylnitril/Butadien-Kautschukgel und mindestens einem doppelbindungshaltigen Kautschuk sowie gegebenenfalls weiteren Füllstoffen und Kautschukhilfsmitteln eignen sich insbesondere zur Herstellung von Vulkanisaten mit ungewöhnlich hoher Dämpfung bei Temperaturen von -20 bis +30°C sowie ungewöhnlich niedriger Dämpfung bei Temperaturen von 40 bis 80°C. Die Vulkanisate können z. B. zur Herstellung naßrutschfester und rollwiderstandssarmer Kfz-Reifen eingesetzt werden.

# DE 197 01 487 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Mischungen aus C=C-Doppelbindungen enthaltenden Kautschuken und Acrylnitril/Butadien-Kautschukgelen (NBR-Gelen) sowie daraus hergestellte Vulkanisate. Die Vulkanisate zeigen eine ungewöhnlich hohe Dämpfung bei Temperaturen von -20 bis +30°C sowie eine ungewöhnlich niedrige Dämpfung bei Temperaturen von 40 bis 80°C und eignen sich daher besonders gut für die Herstellung naßrutschfester und rollwiderstandssamer Kfz-Reifenlaufflächen.

Zur Reduktion des Rollwiderstands von Reifen sind in der Literatur eine Vielzahl von Maßnahmen beschrieben worden, u. a. auch die Verwendung von Polychloroprengeilen (EP-A 405 216) und Polybutadiengelen (DE-A 4 220 563) in Reifenlaufflächen aus C=C-Doppelbindungen enthaltenen Kautschuken. Nachteile bei der Verwendung von Polychloropren-Gel ergeben sich aus dem hohen Kautschukpreis, der hohen Dichte des Polychloroprens und den beim Recyclingprozeß von Altreifen zu erwartenden ökologischen Nachteilen wegen der chlorhaltigen Komponente. Polybutadiengelen gemäß DE-A 4 220 563 zeigen diese Nachteile nicht, jedoch wird hier die dynamische Dämpfung sowohl bei tiefen Temperaturen (-20 bis +20°C) als auch bei höheren Temperaturen (40-80°C) gesenkt, was in der Praxis neben Rollwiderstandsvorteilen zu Nachteilen im Naßrutschverhalten der Reifen führt. Schwefelvernetzte Kautschukgelen gemäß GB-PS 1 078 400 zeigen keine verstärkende Wirkung und sind daher für die vorliegende Anwendung ungeeignet.

Es wurde jetzt überraschend gefunden, daß mit speziellen NBR-Gelen gefüllte C=C-doppelbindungshaltige Kautschukvulkanisate eine hohe dynamische Dämpfung bei niedriger Temperatur und eine geringe dynamische Dämpfung bei höherer Temperatur besitzen, so daß sich sowohl Vorteile im Rollwiderstand als auch im Naßrutschverhalten ergeben. Besonders gute Eigenschaften ergeben sich durch die Verwendung von NBR-Gelen in Kautschukmischungen, die Polybutadienkautschuk enthalten.

Gegenstand der Erfindung sind daher Mischungen aus mindestens einem Acrylnitril/Butadien-Kautschukgel (A) und mindestens einem doppelbindungshaltigen Kautschuk (B), wobei der Anteil an Acrylnitril/Butadien-Kautschukgel 1 bis 100 Gew.-Teile, vorzugsweise 5 bis 75 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile C=C-doppelbindungshaltigem Kautschuk beträgt, sowie gegebenenfalls weiteren Füllstoffen und Kautschukhilfsmitteln.

Unter Acrylnitril/Butadien-Kautschukgelen (A) werden Mikrogele verstanden, hergestellt durch Vernetzung von NBR - Acrylnitril/Butadien-Copolymerisaten mit Gehalten an einpolymerisiertem Acrylnitril von 1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-%, und/oder XNBR - Acrylnitril/Butadien-Copolymerisaten und Propfpolymerisaten mit weiteren polaren ungesättigten Monomeren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid, Methacrylamid, N-Methoxymethyl-methacrylsäureamid, N-Acetoxy-methyl-methacrylsäureamid, Dimethylacrylamid, Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat und/oder Styrol mit Gehalten an einpolymerisiertem Acrylnitril vom 1 bis 75 Gew.-% und Gehalten an dritten einpolymerisierten Monomeren von 1 bis 20 Gew.-%.

Die Acrylnitril/Butadien-Kautschukgelen besitzen Teilchendurchmesser von 5 bis 1000 nm, bevorzugt 20-400 nm, (DVN-Wert nach DIN 53 206) und Quellungsindex ( $Q_i$ ) in Toluol von 1 bis 15, vorzugsweise 1 bis 10. Der Quellungsindex wird aus dem Gewicht des lösungsmittelhaltigen Gels (nach Zentrifugation mit 20 000 Upm) und dem Gewicht des trockenen Gels berechnet:

$$Q_i = \frac{\text{Naßgewicht des Gels}}{\text{Trockengewicht des Gels}}$$

Zur Ermittlung des Quellungsindex läßt man z. B. 250 mg NBR-Gel in 25 ml Toluol 24 Stunden unter Schütteln quellen. Das Gel wird abzentrifugiert und gewogen, und anschließend bei 70°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und nochmals gewogen.

Die Herstellung der Acrylnitril/Butadien-Kautschuk-Ausgangsprodukte erfolgt bevorzugt durch Emulsionspolymerisation. Siehe hierzu z. B. I. Franta, Elastomers and Rubber Compounding Materials, Elsevier, Amsterdam 1989, Seite 155-168.

Die Vernetzung der Kautschukausgangsprodukte zu Acrylnitril/Butadien-Kautschukgelen erfolgt im Latexzustand und kann einerseits während der Polymerisation durch Fortführung der Polymerisation bis zu hohen Umsätzen oder im Monomerzulaufverfahren durch Polymerisation bei hohen internen Umsätzen erfolgen oder im Anschluß an die Polymerisation durch Nachvernetzung oder auch durch die Kombination beider Prozesse durchgeführt werden. Auch die Herstellung durch Polymerisation in Abwesenheit von Reglern ist möglich.

Die Vernetzung des Acrylnitril/Butadien-Kautschuks kann durch Copolymerisation mit vernetzend wirkenden multifunktionellen Verbindungen erreicht werden. Bevorzugte multifunktionelle Comonomere sind Verbindungen mit mindestens zwei, vorzugsweise 2 bis 4, copolymerisierbaren C=C-Doppelbindungen, wie Diisopropenylbenzol, Divinylbenzol, Divinylether, Divinylsulfon, Diallylphthalat, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, 1,2-Polybutadien, N,N'-m-Phenylenmaleimid und/oder Triallyltrimellitat. Darüber hinaus kommen in Betracht: die Acrylate und Methacrylate von mehrwertigen, vorzugsweise 2- bis 4-wertigen,  $C_2$ - bis  $C_{10}$ -Alkoholen, wie Ethylenglykol, Propandiol-1,2, Butandiol, Hexandiol, Polyethylenglykol mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 8 Oxyethyleneinheiten, Neopentylglykol, Bisphenol-A, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit und ungesättigte Polyester aus aliphatischen Di- und Polyolen sowie Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itaconsäure.

Die Vernetzung der Acrylnitril/Butadien-Kautschuke zu NBR-Kautschukgelen kann auch in Latexform durch Nachvernetzung mit vernetzend wirkenden Chemikalien erfolgen. Geeignete vernetzend wirkende Chemikalien sind beispielsweise organische Peroxide, z. B. Dicumylperoxid, t-Butylcumylperoxid, Bis-(t-butyl-peroxy-isopropyl)-benzol, Di-t-butylperoxid, 2,5-Dimethylhexan-2,5-dihydroperoxid, 2,5-Dimethylhexin-3,2,5-dihydroperoxid, Dibenzoylperoxid, Bis-(2,4-dichlorbenzoyl)peroxid, t-Butylperbenzoat sowie organische Azoverbindungen, wie Azo-bis-isobutyronitril, Azo-bis-cyclohexannitril und Azo-bis-valerodinitril, sowie Di- und Polymercaptoverbindungen, wie Dimercaptoethan, 1,6-Dimercaptobutan, 1,3,5-Trimercaptotriazin, und Mercapto-terminierte Polysulfidkautschuke, wie Mercapto-terminierte Umsetzungsprodukte von Bis-chlorethylformal mit Natriumpolysulfid, oder auch Phenol/Formaldehyd-Harze und Formaldehydsprenger, wie Hexamethylentetraamin. Die optimale Temperatur zur Durchführung der Nachvernetzung ist naturgemäß von der Reaktivität des Vernetzers abhängig und kann bei Temperaturen von Raumtemperatur bis

# DE 197 01 487 A 1

ca. 170°C, gegebenenfalls unter erhöhtem Druck durchgeführt werden. Siehe hierzu Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 14/2 Seite 848. Besonders bevorzugte Vernetzungsmittel sind Peroxide.

Vor, während oder nach der Nachvernetzung in Latexform kann gegebenenfalls auch eine Teilchenvergrößerung durch Agglomeration durchgeführt werden.

Auch Acrylnitril/Butadien-Kautschuke, die in organischen Lösungsmitteln hergestellt wurden, können als Ausgangsprodukte zur Herstellung der Acrylnitril/Butadien-Kautschukgele dienen. In diesem Fall empfiehlt es sich, die Lösung des Kautschuks gegebenenfalls unter Zuhilfenahme eines Emulgators in Wasser zu emulgieren und die so erhaltene Emulsion vor oder nach der Entfernung des organischen Lösungsmittels mit geeigneten Vernetzern nachträglich zu vernetzen. Als Vernetzer eignen sich die zuvor genannten Vernetzer.

Bevorzugte Kautschuke (B) enthalten Doppelbindungen entsprechend Iodzahlen von mindestens 2, vorzugsweise 5 bis 470. Die Bestimmung der Jodzahlen erfolgt im allgemeinen durch Addition von Iodchlorid in Essigsäure nach Wijs. DIN 53 241, Teil 1. Die Iodzahl definiert die Iodmenge in Gramm, die von 100 g Substanz chemisch gebunden wird.

Die Kautschuke (B) besitzen in der Regel Mooney-Viskositäten ML 1+4/100°C (DIN 53 523) von 10 bis 150, vorzugsweise 20 bis 120.

Bevorzugte Kautschuke (B) sind neben Naturkautschuk auch Synthesekautschuke. Bevorzugte Synthesekautschuke sind beispielsweise bei I. Franta, Elastomers and Rubber Compounding Materials, Elsevier, New York 1989 oder auch in Ullmann's Encyclopedia of Industrial, Vol. A 23, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1993, beschrieben. Sie umfassen u. a.

BR - Polybutadien

5

ABR - Butadien/Acrysäure-C<sub>14</sub>-alkylester-Copolymere

10

IR - Polysopren

15

SBR - Styrol/Butadien-Copolymerisate mit Styrolgehalten von 1 bis 60, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-%

X SBR - Styrol/Butadien-Copolymerisate und Propfpolymerisate mit Acrysäure, Methacrysäure, Acrylnitril, Hydroxyethylacrylat und/oder Hydroxyethylmethacrylat mit Styrolgehalten von 2 bis 50 Gew.-% und Gehalten an einpolymerisierten polaren Monomeren von 1 bis 30 Gew.-%,

25

HR - Isobutylene/Isopren-Copolymerisate

NBR - Butadien/Acrylnitril-Copolymere mit Acrylnitrilgehalten von 5 bis 60, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-%

HNBR - teildhydrierter NBR-Kautschuk, in dem bis zu 98,5% der Doppelbindungen hydriert sind

EPDM - Ethenyl/Propylen/Dien-Copolymerisate

30

sowie Mischungen dieser Kautschuke.

Für die Herstellung von z. B. Kfz-Reifen sind insbesondere Naturkautschuk, Emulsions-SBR- sowie Lösungs-SBR-Kautschuk mit einer Glastemperatur oberhalb von -50°C, die gegebenenfalls mit Silylthern oder anderen funktionellen Gruppen modifiziert sein können, wie z. B. in der EP-A 447 066 beschrieben, Polybutadienkautschuk mit hohem cis-1,4-Gehalt (> 90%), der mit Katalysatoren auf Basis Ni, Co, Ti oder Nd hergestellt wird, sowie Polybutadienkautschuk mit einem Vinylgehalt von 0 bis 75% und deren Mischungen von Interesse.

35

Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen aus dem Acrylnitril/Butadien-Kautschukgel (A) und den doppelbindungshaltigen Kautschuken (B) können zusätzlich weitere Füllstoffe enthalten.

Besonders geeignete Füllstoffe zur Herstellung der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen und Vulkanisate sind

40

- Ruße: Die hierbei zu verwendenden Ruße sind nach dem Flammruß-, Furnace- oder Gasruß-Verfahren hergestellt und besitzen BET-Oberfläche von 20 bis 200 m<sup>2</sup>/g, wie z. B. SAF-, ISAF-, II SAF-, HAF-, FEF- oder GPF-Ruhe,

- hochdisperse Kieselsäuren, hergestellt z. B. durch Fällung von Lösungen von Silikaten oder Flammenhydrolyse von Siliciumhalogeniden mit spezifischen Oberflächen von 5 bis 1000, vorzugsweise 20 bis 400 m<sup>2</sup>/g (BET-Oberfläche) und mit Primärteilchengrößen von 5 bis 400 nm. Die Kieselsäuren können gegebenenfalls auch als Mischoxide mit anderen Metalloxiden, wie Al-, Mg-, Ca-, Ba-, Zn- und Tioxiden, vorliegen,

45

- synthetische Silikate, wie Aluminiumsilikat, Erdalkalisilikate, wie Magnesiumsilikat oder Calciumsilikat, mit BET-Oberflächen von 20 bis 400 m<sup>2</sup>/g und Primärteilchendurchmessern von 10 bis 400 nm,

- natürliche Silikate, wie Kaolin und andere natürlich vorkommende Kieselsäuren,

50

- Metalloxide, wie Zinkoxid, Calciumoxid, Magnesiumoxid, Aluminiumoxid,

- Metallcarbonate, wie Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat, Zinkcarbonat,

- Metallsulfate, wie Calciumsulfat, Bariumsulfat,

- Metallhydroxide, wie Aluminiumhydroxid und Magnesiumhydroxid,

- Glasfasern und Glasfaserprodukte (Matten, Stränge) oder Mikroglaskugeln,

- Kautschukgele auf Basis Polychloropren und/oder Polybutadien und/oder Styrol/Butadien-Copolymeren mit Teilchengrößen von 5 bis 1000 nm.

55

Die genannten Füllstoffe können alleine oder im Gemisch eingesetzt werden. In einer besonders bevorzugten Ausführung des Verfahrens werden 10 bis 100 Gew.-Teile Acrylnitril/Butadien-Kautschukgel (A), gegebenenfalls zusammen mit 0,1 bis 100 Gew.-Teilen Ruß und/oder 0,1 bis 100 Gew.-Teilen helle Füllstoffe, jeweils bezogen auf 100 Gew.-Teile Kautschuk (B), zur Herstellung der Mischungen eingesetzt.

60

Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können weitere Kautschukhilfsmittel enthalten, wie Vernetzer, Reaktionsbeschleuniger, Alterungsschutzmittel, Wärmestabilisatoren, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Verarbeitungshilfsmittel, Weichmacher, Tackifier, Treibmittel, Farbstoffe, Pigmente, Wachse, Streckmittel, organische Säuren, Verzögerer, Metalloxide sowie Füllstoffaktivatoren, wie Triethanolamin, Polyethylenglykol, Hexantriol, Bis-(triethoxysilylpropyl)-tetrasulfid, die der Gummiindustrie bekannt sind.

65

Die Kautschukhilfsmittel werden in üblichen Mengen, die sich unter anderem nach dem Verwendungszweck richten, eingesetzt. Übliche Mengen sind z. B. Mengen von 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Kautschuk (B).

# DE 197 01 487 A 1

Als übliche Vernetzer können Schwefel, Schwefelspender oder Peroxide eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können darüber hinaus Vulkanisationsbeschleuniger enthalten. Beispiele für geeignete Vulkanisationsbeschleuniger sind Mercaptobenzthiazole, -sulfenamide, Guanidine, Thiurame, Dithiocarbamate, Thioharnstoffe und Thiocarbonate. Die Vulkanisationsbeschleuniger und Schwefel oder Peroxide werden in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Kautschuk (B) eingesetzt.

Die Vulkanisation der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen kann bei Temperaturen von 100 bis 200°C, bevorzugt 130 bis 180°C, gegebenenfalls unter Druck von 10 bis 200 bar erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen aus Acrylnitril/Butadien-Kautschukgel (A) und den C=C-doppelbindungshaltigen Kautschuken (B) können auf verschiedene Weise hergestellt werden. Zum einen ist selbstverständlich möglich, die festen Einzelkomponenten zu mischen. Dafür geeignete Aggregate sind beispielsweise Walzen, Innenmischer oder Mischextruder. Aber auch das Mischen durch Vereinigen der Latices der Acrylnitril/Butadien-Kautschukgele mit den Latices der unvernetzten Kautschuke ist möglich. Die Isolierung der so hergestellten erfindungsgemäßen Mischungen kann, wie üblich, durch Eindampfen, Ausfällen oder Gefrierkoagulation (vgl. US-PS 2 187 146) erfolgen. Durch Einmischen von Füllstoffen in die Latexmischungen und anschließende Aufarbeitung können die erfindungsgemäßen Mischungen direkt als Kautschuk-/Füllstoff-Formulierung erhalten werden.

Die weitere Abmischung der Kautschukmischungen aus dem Acrylnitril/Butadien-Kautschukgel (A) und den doppelbindungshaltigen Kautschuken (B) mit zusätzlichen Füllstoffen sowie gegebenenfalls Kautschukhilfsmitteln kann in üblichen Mischaggregaten, wie Walzen, Innenmischern und Mischextrudern, durchgeführt werden. Bevorzugte Mischttemperaturen liegen bei 50 bis 180°C.

Die erfindungsgemäßen Kautschukvulkanivate eignen sich zur Herstellung von Formkörpern, z. B. für die Herstellung von Kabelmanteln, Schläuchen, Treibriemen, Förderbändern, Walzenbelägen, Reifen, insbesondere Reifenlaufflächen, Schuhsohlen, Dichtungsringen und Dämpfungselementen.

25

## Beispiele

### Beispiel 1

#### (a) Herstellung des Kautschukgels

30

10 000 g eines unvernetzten Copolymerlatex aus 28 Gew.-% Acrylnitril und 72 Gew.-% Butadien mit einem Feststoffgehalt von 26,24 Gew.-%, entsprechend 2,624 kg Festkautschuk, wurden in einem Autoklaven vorgelegt. Bei 60°C gab man 52,48 g Dicumylperoxid hinzu und rührte unter Stickstoffatmosphäre erst zwei Stunden bei 60°C und dann 45 Minuten bei 150°C. Nach dem Abkühlen wurde durch ein Filtertuch (Porengröße 0,2 mm) filtriert. Der erhaltene Latex des vernetzten NBR-Kautschuks hatte einen Feststoffgehalt von 26,2 Gew.-% und eine mittlere Teilchengröße von 120 nm (DVN). Der Quellungsindex betrug 7.

#### (b) Mischung des vernetzten NBR-Kautschuks mit unvernetztem Naturkautschuk

40 5,725 kg (1500 g Feststoff) des so behandelten Kautschuklatex wurden anschließend in eine Mischung aus 5 kg Naturkautschuklatex mit einem Feststoffgehalt von 30 Gew.-% (1500 g Feststoff), 300 g einer 5%igen wäßrigen Harzseifenlösung (Dresinate 731, Hersteller Hercules) und 150 g einer 10%igen wäßrigen Dispersion des Alterungsschutzmittels Vulkanox 4020 (Hersteller Bayer AG) eingerührt.

Die so erhaltene Latexmischung enthielt vernetzten Kautschuk und Naturkautschuk im Gewichtsverhältnis 1 : 1.

45

#### (c) Koagulation des Latex

Zur Fällung von 3 kg Kautschukmischung wurden 8,78 kg der im Verfahrensschritt (b) gewonnenen Latexmischung bei 65°C in eine Lösung von 225 g NaCl, 40,8 g Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18 H<sub>2</sub>O, 4,5 g Gelatine in 30 l Wasser eingerührt, wobei der pH-Wert durch Zugabe von 10%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 4 gehalten wurde. Das Produkt wurde gründlich mit Wasser gewaschen und 2 Tage bei 70°C im Vakuum getrocknet.

Man erhielt ein Masterbatch bestehend aus 50 Gew.-% vernetzten NBR-Kautschukteilchen und 50 Gew.-% Naturkautschuk.

55

## Beispiel 2

#### (a) Herstellung des Kautschukgels

31 847 g eines unvernetzten Copolymerlatex aus 10 Gew.-% Acrylnitril, 30 Gew.-% Styrol und 60 Gew.-% Butadien mit einem Feststoffgehalt von 23,55 Gew.-%, entsprechend 7,5 kg Festkautschuk, wurden in einem Autoklaven vorgelegt. Bei 60°C gab man 225 g Dicumylperoxid hinzu und rührte zwei Stunden bei 60°C unter Stickstoffatmosphäre. Anschließend wurde 45 Minuten bei 150°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde durch ein Filtertuch (Porengröße 0,2 mm) filtriert. Der Feststoffgehalt betrug 23,6%, die mittlere Teilchengröße 44 nm (DVN) und der Quellungsindex der Kautschukteilchen 6.

65

(b) Mischung des vernetzten NBR-Gels und Naturkautschuk in Latexform und

(c) Koagulation des Latex erfolgten nach dem in Beispiel 1(b) und (c) angewandten Verfahren.

# DE 197 01 487 A 1

Man erhielt ein Masterbatch bestehend aus 50 Gew.-% vernetzten NBR-Kautschukteilchen und 50 Gew.-% Naturkautschuk.

## Beispiel 3

Die folgenden Mischungen wurden in einem Innenmischer bei 130°C hergestellt. Zum Schluß wurden Schwefel, Beschleuniger sowie Formaldehydspender (Cohedur H30) auf der Walze bei 50°C zugegeben. Die Mengenangaben beziehen sich auf Gewichtsteile.

|  | A    | B   |    |
|--|------|-----|----|
| BNR/NR Masterbatch (50:50 Gew.-Tle) aus Bsp. 1 | 150  | --- | 10 |
| BNR/NR Masterbatch (50:50 Gew.-Tle) aus Bsp. 2 | ---  | 200 |    |
| Naturkautschuk TSR5 Defo 700                   | 25   | --- | 15 |
| Weichmacher Renopal 450                        | 3    | 3   |    |
| Ozonschutzwachs Antilux L (Rheinchemie)        | 1,5  | 1,5 | 20 |
| Sterarinsäure                                  | 3    | 3   |    |
| Zinkoxid                                       | 3    | 3   |    |
| Antioxidans Vulkanox 4010 NA (Bayer AG)        | 1    | 1   | 25 |
| Phenol/Formaldehydharz Vulkadur RB (Bayer AG)  | 5    | --- |    |
| Schwefel                                       | 1,6  | 1,6 | 30 |
| N-tert.-Butyl-mercaptobenzthiazolsulfenamid    | 1    | 1   |    |
| Vulkacit NZ (Bayer AG)                         |      |     | 35 |
| Cohedur H30 (Bayer AG)                         | 0,6  | --- |    |
| Vulkanisationszeit bei 160°C in Minuten        | 20   | 30  | 40 |
| Zugfestigkeit (MPa)                            | 17,2 | 8,5 | 45 |
| Bruchdehnung (%)                               | 588  | 483 |    |
| Spannungswert bei 300 % Dehnung (MPa)          | 6,1  | 4,2 |    |
| Härte bei 23°C (Shore A)                       | 48   | 54  | 50 |
| Rückprallelastizität bei 23°C (%)              | 50   | 14  |    |
| Rückprallelastizität bei 70°C (%)              | 69   | 53  | 55 |

## Patentansprüche

1. Kautschukmischungen aus mindestens einem Acrylnitril/Butadien-Kautschukgel (A) und mindestens einem doppelbindungshaltigen Kautschuk (B), wobei der Anteil an Acrylnitril/Butadien-Kautschukgel 1 bis 100 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile C=C-doppelbindungshaltigem Kautschuk beträgt, sowie gegebenenfalls weiteren Füllstoffen und Kautschukhilfsmitteln. 60
2. Mischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Acrylnitril/Butadien-Kautschukgel (A) einen Quellungsindex in Toluol von 1 bis 15 besitzt. 65
3. Mischungen nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Acrylnitril/Butadien-Kautschukgel (A) eine Teilchengröße von 5 bis 1000 nm aufweist.
4. Mischungen nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Acrylnitril/Butadien-Kau-

# DE 197 01 487 A 1

tschukgel 5 bis 75 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile C=C-doppelbindungshaltigen Kautschuk beträgt.  
5. Verwendung der Kautschuk-Mischungen nach Anspruch 1 zur Herstellung von Kautschukvulkanisaten.  
6. Verwendung der Kautschuk-Mischungen nach Anspruch 1, zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere Reifenlaufflächen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65